

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-160011

(P2000-160011A)

(43)公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 81/02		C 0 8 L 81/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-340772

(22)出願日 平成10年11月30日 (1998.11.30)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 西村 透

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 小林 定之

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 山中 亨

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

Fターム (参考) 4J002 G0011 D0046 D0006 D0056

F0016 G0000 G0000 G0000

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】バリの発生が抑制されたPPS樹脂組成物であって、特に小型精密部品などの用途に有用なPPS樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂に対して、(B)膨潤性の層状珪酸塩を組成物中の無機灰分量として0.1~50重量%を配合してなる樹脂組成物であって、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂がクロロホルムでソックスレー抽出したときの抽出量が該ポリフェニレンスルフィド樹脂の3重量%以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

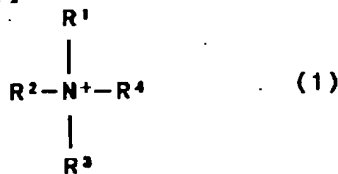
【請求項1】(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂および、(B)膨潤性の層状珪酸塩を組成物中の無機灰分量として0.1～50重量%を配合してなる樹脂組成物であって、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂をクロロホルムでソックスレー抽出したときの抽出量が該ポリフェニレンスルフィド樹脂の3重量%以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項2】(B)膨潤性の層状珪酸塩がポリフェニレンスルフィド樹脂中に単層レベルで均一に分散していることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】(B)膨潤性の層状珪酸塩が、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1または2記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項4】有機オニウムイオンが下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項3記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

## 【化1】



【請求項5】(A)クロロホルムでソックスレー抽出したときの抽出量がポリフェニレンスルフィド樹脂の3重量%以下であるポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部および(B)膨潤性の層状珪酸塩を組成物中の無機灰分量として0.1～50重量部を溶融混練することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】請求項1～4いずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる射出成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は射出成形性に優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、とりわけ射出成形時のバリ発生が少ない、低バリ性ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法、それからなる成形品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンスルフィド樹脂(以下PPS樹脂と略す。)は優れた耐熱性、難燃性、耐薬品性、寸法安定性、剛性および電気絶縁性などエンジニアリングプラスチックとしては好適な性質を有していることから、射出成形用を中心として各種電気・電子部品、機械部品および自動車部品などの用途に使用されている。

【0003】しかしながら、PPS樹脂は成形時のバリ

発生が比較的多く、とりわけ低バリが要求される小型精密部品などの用途においては使用が制限されている。

【0004】このような現状から、PPS樹脂のバリ低減を目的としてこれまでもいくつかの検討がなされている。例えば、高度に架橋したPPS樹脂を特性改良剤として配合する方法(特開昭64-9266号公報)、PPS樹脂にシラン化合物を添加する方法(特開昭63-251430号公報)、ベースポリマに特定の直鎖状PPS樹脂と架橋PPS樹脂を組合わせて使用し、更にシランカップリング剤を使用する方法(特開平3-197562号公報)などがある。

【0005】しかし、かかる従来の技術だけではある程度バリは低減されるものの、PBT樹脂やポリアミドなど他のエンブラに比べるといまだバリが多く、さらなる低バリ化が望まれているのが現状である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状を鑑み、本発明は従来技術で達成されているレベルよりも一段とバリが低減されたPPS樹脂組成物を得ることを課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、PPS樹脂において、そのクロロホルム可溶部が3重量%以下のPPS樹脂に膨潤性の層状珪酸塩を配合することで目的が達成されることを見出し本発明に到達した。

【0008】即ち本発明は、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂および、(B)膨潤性の層状珪酸塩を組成物中の無機灰分量として0.1～50重量%を配合してなる樹脂組成物であって、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂をクロロホルムでソックスレー抽出したときの抽出量が該ポリフェニレンスルフィド樹脂の3重量%以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、(A)クロロホルムでソックスレー抽出したときの抽出量がポリフェニレンスルフィド樹脂の3重量%以下であるポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部および(B)膨潤性の層状珪酸塩を組成物中の無機灰分量として0.1～50重量部を溶融混練することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法、および上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる射出成形品を提供するものである。

## 【0009】

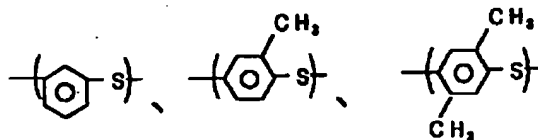
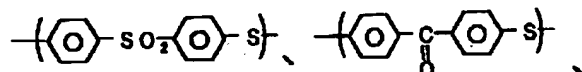
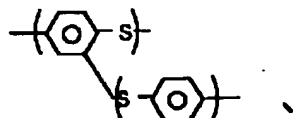
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0010】本発明で使用するポリフェニレンスルフィド樹脂とは、下記構造式で示される繰返し単位を

## 【化2】



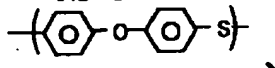
含む重合体である。なかでも耐熱熱性の観点から、上記繰返し単位を70モル%以上含む重合体が好ましく、特に90モル%以上を含む重合体が好ましい。またPPS樹脂はその繰返し単位の30モル%未満を、下記の\*



\*構造式を有する繰返し単位等で構成することが可能である。

【0011】

【化3】



【0012】本発明で用いられるPPS樹脂の熔融粘度は、熔融混練が可能であれば特に制限はないが、通常5～10,000Pa・s(310℃、せん断速度1,000/秒)のものが使用され、5～100Pa・sの範囲がより好ましく、5～60Pa・sの範囲がより好ましい。

【0013】かかるPPS樹脂は通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られたPPS樹脂を空气中加熱による架橋/高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

【0014】PPS樹脂の加熱による架橋/高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃であり、時間は通常の0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理する場合は回転式あ※50

※あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0015】PPS樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理する場合は回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0016】PPS樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メ

チルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。

【0017】また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

【0018】PPS樹脂を熱水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧あるいは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

【0019】PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPSを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0020】本発明のPPS樹脂はクロロホルムでソックスレー抽出したときの抽出量がPPS樹脂に対して3重量%以下であることが必要であり、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下である。ソックスレー抽出の条件は32メッシュパスに粉末化したPPS樹脂約15gをクロロホルムを溶媒として用いて5時間行うものである。抽出量が3重量%を越えるPPS樹脂

を使用した場合は、バリを低減する効果が低くなる傾向があるので好ましくない。クロロホルム抽出量が3重量%以下のPPS樹脂を用いた場合に、本発明の目的である射出成形時の低バリ性が優れる理由については、詳細は明らかではないが、クロロホルムで抽出されるような低分子量成分が存在すると、これらが層状珪酸塩と複合化し、層状珪酸塩のPPS中での均一分散を妨げるためであると考えられる。

【0021】本発明で用いる(B)膨潤性の層状珪酸塩は、アルミニウム、マグネシウム、リチウム等から選ばれる元素を含む8面体シートの上に珪酸4面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持ち、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有しているものである。その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05～0.5μm、厚さ6～15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は0.2～3meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8～1.5meq/gのものである。

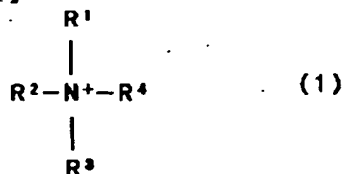
【0022】層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性合成雲母が好ましい。

【0023】本発明の層状珪酸塩は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩であることが好ましい。

【0024】有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、下記式(1)の構造を有するものが好ましい。

【0025】

【化4】



上記式中、R<sup>1</sup>は炭素数8以上のアルキル基を表し、その具体例としては、オクチル基、ノニル基、デシル基、

ドデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。また $R^2 \sim R^4$ は、同一または相異なる水素原子または炭化水素基を表し、炭化水素基の具体例としてはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基などのアルキル基や、フェニル基、ベンジル基などの芳香環を含む炭化水素基が挙げられる。

【0026】このような構造を有する有機アンモニウムイオンの具体例として、1級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタ

デシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0027】2級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0028】3級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0029】4級アンモニウムイオンとしてはベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアン

モニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0030】これらのアンモニウムイオンの中でも、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアン

モニウムなどが好ましく使用できる。

【0031】本発明における層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩は、交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶解させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0032】本発明において、層状珪酸塩に対する有機

場合がある。無機灰分量は樹脂組成物2gを500℃の電気炉で3時間灰化させて求めた値である。

【0034】本発明において、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシラン化合物を併用することがバリ低減のために有効である。その具体例としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリクロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられ、中でも $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリクロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物等が好

ましい。特に好ましくは、 $\gamma$ -グリシドキシプロピトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0035】かかるエポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシラン化合物は、より優れた機械的強度と低バリ性を得るために用いられ、その添加量は(A)PPS樹脂100重量部に対して、通常、0.05~5重量部の範囲が選択され、0.2~3重量部の範囲がより好ましく選択される。配合量が少なすぎるとアルコキシシラン化合物添加によるバリ低減化効果が十分でなく、また多すぎると上記改良効果が飽和に達し、組成物のガス発生量を増加させる傾向にある。

【0036】本発明のPPS樹脂組成物においては、マトリックスであるPPS樹脂中に層状珪酸塩が単層のレベルで均一に分散していることが好ましい。単層のレベルで均一に分散している状態とは、層状珪酸塩が単層~20層程度の状態で、二次凝集することなくマトリックス樹脂全体に分散していることを言う。この状態はPPS樹脂組成物から切片を切削しこれを電子顕微鏡で観察することによって確認できる。

【0037】本発明においては、強度及び寸法安定性を向上させるため、必要に応じて充填材を用いてもよい。充填材の形状としては繊維状であっても非繊維状であってもよく、繊維状の充填材と非繊維状充填材を組み合わせ用いてもよい。かかる充填材としては、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素および炭化珪素などの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。また、これら繊維状および/または非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味に

おいて好ましい。

【0038】強度及び寸法安定性を向上させるため、かかる充填材を用いる場合、その配合量は特に制限はないが、通常PPS樹脂100重量部に対して10~400重量部配合される。

【0039】本発明のPPS樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲において、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、ポリオレフィン系化合物、シリコン系化合物、長鎖脂肪族エステル系化合物、長鎖脂肪族アミド系化合物、などの離型剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウムなどの滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。また、本発明のPPS樹脂組成物は本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリチオエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマ、ポリアルキレンオキサイド、あるいはカルボキシル基、エポキシ基等を含有するオレフィン系共重合体等の樹脂を含んでも良い。

【0040】本発明のPPS樹脂組成物の製造方法には特に制限はなく、(A)PPS樹脂に(B)膨潤性の層状珪酸塩を配合する際には、(A)PPS樹脂の重合系に(B)層状珪酸塩を存在せしめる方法でもよいが、両者を熔融混練する方法が好ましい。その方法にも特に制限はなく、PPS樹脂の熔融状態下で機械的剪断を行うことができればよい。その処理方法もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、連続的に製造できる連続式の方が作業効率の面から好ましい。具体的な混練装置にも制限はないが、押出機、特に二軸押出機が生産性の面で好ましい。また、熔融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好んで用いられる。二軸押出機を用いる場合には、(A)PPS樹脂と(B)膨潤性の層状珪酸塩をあらかじめブレンダー等で混合しておき、それを押出機のフィード口から供給する方法や、(A)成分を押出機の上流側のフィード口から供給し、(B)成分を下流側のフィード口から供給する方法など供給の方法にも特に制限はない。押出機のスクリュアアレンジにも特に制限はないが、層状珪酸塩を微分散化させるために、ニーディングゾーンを設けることが好ましい。

【0041】本発明により得られるPPS樹脂組成物

は、PPS樹脂組成物の本来有する熱安定性、電気特性、機械特性などを大きく損なうことなく、より優れた低バリ性が付与されたPPS樹脂組成物である。

【0042】かくして得られたPPS樹脂組成物は、射出成形のみならず、押出成形、圧縮成形、吹込成形、射出圧縮成形など各種公知の成形法への適用も可能であるが、特に射出成形には好適な樹脂組成物である。またその際、本発明の樹脂組成物はマスターバッチの状態で使用しても良い。すなわち、一例として(A)PPS樹脂の一部と(B)層状珪酸塩からなるマスターバッチペレットと(A)PPS樹脂の残部のペレットを配合して溶融成形して直接成形品とする方法などが挙げられる。

【0043】本発明のPPS樹脂組成物の成形体は、コネクター、コイルをはじめとして、センサー、LEDランプ、ソケット、抵抗器、リレーケース、小型スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振器、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品等に代表される電子部品用途に適している他、発電機、電動機、変圧器、変流器、電圧調整器、整流器、インバーター、継電器、電力用接点、開閉器、遮断機、ナイフスイッチ、他種ロッド、電気部品キャビネットなどの電気機器部品用途、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスク等の音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品等に代表される家庭、事務電気製品部品；オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用器具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品；顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計等に代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブ等の各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアインテークノズルスノケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディ、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパッドウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモータ

ー関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース等の自動車・車両関連部品等々、各種用途に適用できる。

【0044】かくして得られる本発明のPPS樹脂組成物は通常公知の射出成形、押出成形、ブロー成形、チューブ成形、トランスファー成形、圧縮成形などの任意の方法による成形に供することにより、射出成形品、シート、フィルム、パイプ、繊維、棒状体などの押出成形品、トランスファー成形品、圧縮成形品とすることができ、良好なバリ特性をいかして、射出成形に供し、射出成形品とすることが好ましい。

#### 【0045】

##### 【実施例】実験方法

クロロホルム抽出量：32メッシュパスに粉末化したPPS樹脂約15gを、クロロホルムを用いて5時間ソックスレー抽出し、抽出物量を測定し、PPS樹脂に対するクロロホルム抽出量を求めた。

【0046】バリ長さの測定：日精樹脂工業社製PS20E2ASE成形機を用い、一列に50個のピン穴（ピン穴間隔1.27mm）を2列有し、うちのりが68mm×5mm×高さ7mm、そとのりが70mm×7mm×高さ9.3mmの箱型形状を有し、長手方向の両端部にリブが設けられた形状を有するコネクター成形品を成形した。

【0047】図1aはかかるコネクター成形品の平面図であり、図1bは側面図である。コネクターは1列につき50個のピン穴を有している。矢印2はゲート位置を示す。

【0048】成形は金型温度135℃、樹脂温度320℃で行い、先ず樹脂が先端まで充填する最低射出圧力を求め、その圧力+3kgf/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）の射出圧力で成形を行った。得られた成形品のピン穴部分に生じたバリ長さを万能投影機を用いて、図1b上側より測定し、その平均値を求めた。

##### 【0049】参考例1（PPS樹脂の重合）

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩6.005kg（25モル）、酢酸ナトリウム0.205kg（2.5モル）およびN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）5kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に205℃まで昇温し、水3.6リットルを留出した。次に反応容器を180℃に冷却後、1.4-ジクロロベンゼン3.719kg（25.3モル）ならびにNMP3.7kgを加えて、窒素下に密閉し、270℃

まで昇温後、270℃で2.5時間反応した。冷却後、反応生成物を100℃に加熱されたNMP10kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、ろ過し、温水で5回洗浄した。これを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けたのち、ろ過し、ろ液のpHが7になるまで約90℃のイオン交換水で洗浄後、120℃で24時間減圧乾燥してPPS(A-1)、2.43kgを得た。このPPSは直鎖状であり、熔融粘度45Pa・s(310℃、せん断速度1000/秒)であり、クロロホルム抽出量は0.9wt%であった。

#### 【0050】参考例2(PPS樹脂の重合)

参考例1と同様に反応させた反応生成物を、温水で5回洗浄しろ過した。次にこれを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けたのち、ろ過し、ろ液のpHが7になるまで約90℃のイオン交換水で洗浄後、120℃で24時間減圧乾燥してPPS(A-2)、2.45kgを得た。このPPSは直鎖状であり、熔融粘度44Pa・s(310℃、せん断速度1000/秒)であり、クロロホルム抽出量は3.7wt%であった。

#### 【0051】参考例3(有機化層状珪酸塩の調製)

Na型モンモリロナイト(クニミネ工業:クニピアF、陽イオン交換容量120m当量/100g)100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにトリオクチルメチルアンモニウムクロライド48g(陽イオン交換容量と等量)を溶解させた温水2Lを添加して1時間攪拌した。生じた沈殿をろ別した後、温水で洗浄した。この洗浄とろ別の操作を3回行い、得られた固体を80℃で真空乾燥して乾燥した有機化層状珪酸塩(B-1)を得た。この有機化層状珪酸塩の無機灰分を測定したところ無機灰分の割合は67重量%であった。なお無機灰分\*

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
(A) PPS樹脂	A-1	重量部	97	97.3	67.8	68
(B) 有機化層状珪酸塩	B-1	重量部 (灰分%)	8.0 (2.0)		2.2 (1.5)	
	B-2	重量部 (灰分%)		2.7 (2.0)		2.0 (1.5)
他の添加剤	ガラス繊維	重量部			30	30
バリ長さ		μm	92	85	78	72

#### 比較例2

PPS樹脂として参考例2で得たPPS(A-2)を用いる以外は実施例3と同様にして樹脂組成物を得、評価を行い、表2に示す結果を得た。実施例3と比較して、バリは長かった。

#### 【0057】比較例3、4

※

\*量は層状珪酸塩0.1gを500℃の電気炉で3時間灰化させて求めた値である。

#### 【0052】参考例4(有機化層状珪酸塩の調製)

Na型フッ素雲母(コークケミカル:ME-100、陽イオン交換容量80m当量/100g)100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド34g(陽イオン交換容量と等量)を参考例3と同様にして反応させ、有機化層状珪酸塩(B-2)を得た。無機灰分量は74重量%であった。

#### 【0053】実施例1

参考例1で得たPPS(A-1)と参考例3で得た有機化層状珪酸塩(B-1)を表1に示した比率で配合し、ブレンダーで予備混合した後、シリンダー温度を300~340℃に設定したPCM30型ペント付き二軸押出機(池貝鉄工製)で熔融混練し、樹脂組成物ペレットを得た。このペレットを120℃で10時間乾燥後、射出成形してバリ長さの評価を行い表1に示す結果を得た。

#### 【0054】比較例1

PPS樹脂として参考例2で得たPPS(A-2)を用いる以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を得、評価を行い、表2に示す結果を得た。実施例1と比較して、バリは長かった。

#### 【0055】実施例2~4

PPS(A-1)、有機化層状珪酸塩(B-1またはB-2)およびガラス繊維(直径13μmのチョップドストランド)を表1に示した比率で配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、評価を行い、表1に示す結果を得た。

#### 【0056】

#### 【表1】

※参考例1で得たPPS(A-1)、実施例3、4で用いたものと同じガラス繊維を表2に示した比率で配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、評価を行い、表2に示す結果を得た。

#### 【0058】

#### 【表2】



15

16

表2

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A) PPS樹脂	A-1	重量部			100	70
	A-2	重量部	97	97.8		
(B) 有機化矽状粒子	B-1	重量部	3.0	2.2		
		(灰分%)	(2.0)	(1.5)		
他の添加剤	ガラス繊維	重量部		30		30
バリ長さ		$\mu\text{m}$	153	180	239	220

【0059】

【発明の効果】本発明のPPS樹脂組成物は、バリの発生が抑制されたPPS樹脂組成物であり、特に小型精密

\*【図1】図1aは実施例で成形したコネクター成形品の平面図であり、図1bはその側面図である。

【符号の説明】

1：ピン穴

\* 2：ゲート位置

【図面の簡単な説明】

【図1】

ピン穴NO.

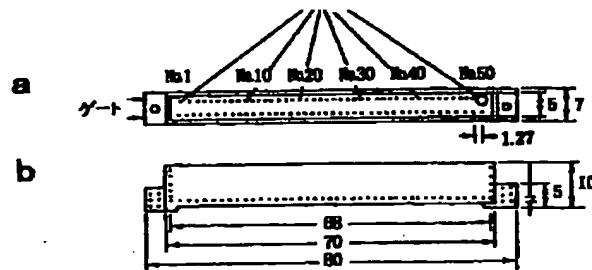


図1